



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 42 33 771 A 1

51 Int. Cl.⁵:
C 07 D 263/32
A 23 L 1/226
A 61 K 7/46
// B01J 31/12

DE 42 33 771 A 1

21 Akt nz ich n: P 42 33 771.2
22 Anmeldetag: 7. 10. 92
43 Offenlegungstag: 14. 4. 94

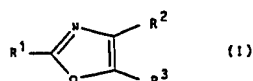
71 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:
Möller, Hinrich, Dr., 4019 Monheim, DE

102/14,15

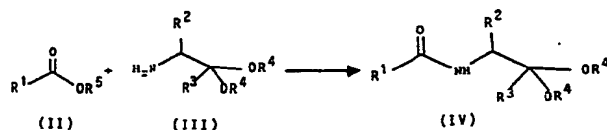
54 Verfahren zur Herstellung von 2-substituierten Oxazolen

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Oxazolen der allgemeinen Formel (I)



wobei in einer zweistufigen Reaktion

(A) ein Carbonsäurederivat der Formel (II) mit einem Aminoacetal der Formel (III) zu einem Amidoacetal der Formel (IV) kondensiert wird,



und anschließend

(B) das Amidoacetal der Formel (IV) in Polyphosphorsäure zu dem Oxazol der Formel (I) cyclisiert wird.

Darüber hinaus werden neue Oxazole der allgemeinen Formel (I), sowie die Verwendung der Oxazole zur Kupferextraktion und als Riech- oder Aromastoff offenbart.

DE 42 33 771 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02. 94 408 015/83

6/49

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-substituierten Oxazolen aus Carbonsäurederivaten und Aminoacetalen, neue, in 2-Stellung substituierte Oxazole und die Verwendung der Oxazole zur Kupferextraktion und als Riech- oder Aromastoffe.

Bei der Kupferextraktion (LIX) werden 4-Alkyl-substituierte 1,3-Oxazole mit gutem Erfolg eingesetzt. Es war daher zu prüfen, inwieweit 2-substituierte Oxazole ebenfalls zur Kupferextraktion verwendet werden können.

Diese 2-substituierten Oxazole können z. B. durch Oxidation der 2-Oxazoline mit Nickelperoxid hergestellt werden (Belenkii, Cheskis, Ryashentseva, Khim. Geterosikl. Soedin. 6, 882 (1986)). Hierbei entstehen die gewünschten 2-substituierten Oxazole jedoch nur als Gemisch mit großen Mengen des Ausgangsproduktes und/oder eines Zersetzungsproduktes dem entsprechenden Säureamid.

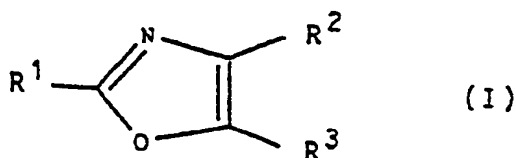
T.G. Ferrini und A. Marxer (Angew. Chem. 75, 165 (1963)) beschreiben die Synthese von 2-substituierten Oxazolen aus primären Carbonsäureamiden und Vinylencarbonat in Gegenwart von Polyphosphorsäure.

Darüber hinaus wird die Herstellung von 2,5-Dimethyloxazolen mit variablen 4-Alkylsubstituent von E.E. Wiegand, D.W. Rathburn, Synthesis 1970, 68, beschrieben. Ein Nachteil dieser Polyphosphorsäurekondensation besteht jedoch darin, daß bei wachsender Kettenlänge der 2- und 5-Substituenten die erzielten Ausbeuten an dem erwünschten Oxazol stark zurückgehen.

Darüber hinaus ist in der GB-1 548 985 2-Undecyloxazol als Trocknungsmittel für poröse Materialien offenbart.

Der vorliegenden Erfindung lag demgemäß die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Synthese von 2-Fettalkyl-oxazolen mit variablen 4- und 5-Resten zur Verfügung zu stellen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von 2-Oxazolen der allgemeinen Formel (I)

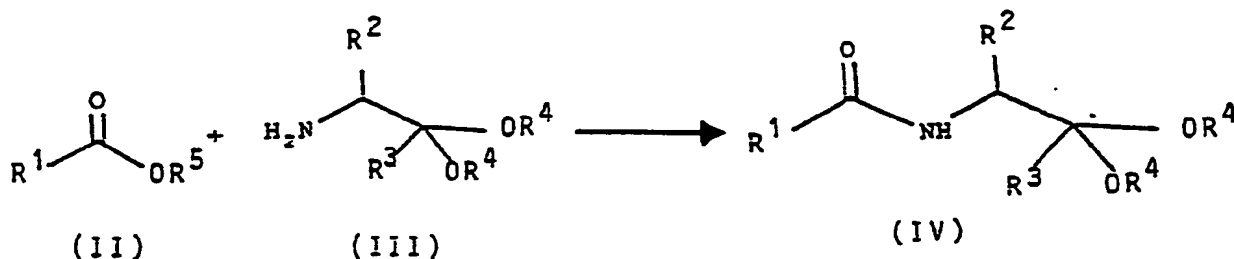


worin

R¹ ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer, gesättigter, einfach oder mehrfach ungesättigter Alkylrest mit 1 bis 21 C-Atomen oder ein Arylrest ist und

R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen sind, dadurch gekennzeichnet, daß in einer zweistufigen Reaktion

A) ein Carbonsäurederivat der Formel (II) mit einem Aminoacetal der Formel (III) zu einem Amidoacetal der Formel (IV) kondensiert wird,



worin

R⁴ ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen ist,

R⁵ Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen ist und

R¹, R² und R³ die im Vorstehenden genannte Bedeutung haben; und anschließend

B) das Amidoacetal der Formel (IV) in Polyphosphorsäure zu dem Oxazol der Formel (I) cyclisiert wird.

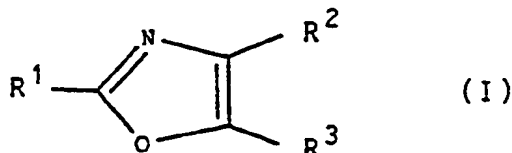
In dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt in der Kondensationsstufe (A) das Verhältnis von Carbonsäurederivat (II) zu Aminoacetal (III) 0,8 bis 1,2, insbesondere 1,0. Die Umsetzung kann dabei ohne oder mit Katalysator durchgeführt werden, wobei als Katalysatoren Tetraalkyltitanate bevorzugt verwendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als Katalysator Titanatetrabutyl verwendet.

Im Falle, daß R⁵ ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen ist, wird die Reaktion bevorzugt ohne Lösungsmittel bei einer Temperatur von 100 bis 200°C durchgeführt. Bedeutet R⁵ Wasserstoff, so wird die Kondensationsreaktion bevorzugt in Gegenwart eines Schlepptittels, insbesondere Toluol, Xylen oder Mesitylen, durchgeführt.

In der Cyclisierungsstufe (B) wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Polyphosphorsäure, die einen P_2O_5 -Gehalt von 60 bis 90 Gew.-% besitzt, verwendet und die Cyclisierung bei einer Temperatur von 100 bis 200°C, insbesondere von 130 bis 170°C, durchgeführt. Besonders bevorzugt ist dabei ein Gewichtsverhältnis von Polyphosphorsäure zu Amidoacetal(IV) von 3 : 1 bis 20 : 1, insbesondere von 5 : 1 bis 15 : 1.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden solche Oxazoline bevorzugt, in denen R^1 ein geradkettiger oder verzweigter, gesättigter oder einfach oder mehrfach ungesättigter Alkylrest mit 7 bis 17 C-Atomen oder ein Phenylrest ist und R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin 2-substituierte Oxazole der allgemeinen Formel (I)



worin

R^1 ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer, gesättigter, einfach oder mehrfach ungesättigter Alkylrest mit 7 bis 21 C-Atomen ist und

R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen sind;

unter der Voraussetzung, daß wenn R^1 ein geradkettiger gesättigter Alkylrest mit 11 C-Atomen ist, R^2 oder R^3 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind.

Gemäß der vorliegenden Erfindung sind dabei jene Oxazole bevorzugt, bei denen in der allgemeinen Formel (I) R^1 ein geradkettiger oder verzweigter gesättigter Alkylrest mit 7 bis 17 C-Atomen ist und R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl und Ethyl sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Verwendung der 2-substituierten Oxazole zur Kupferextraktion und als Riech- oder Aromastoffe. Als Riech- oder Aromastoffe sind dabei insbesondere die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bevorzugt, in denen R^1 ein verzweigter, gesättigter Alkylrest mit 7 bis 17 C-Atomen ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht somit die Synthese von Oxazolen aus einfach herzustellenden bzw. kommerziell erhältlichen Edukten, unabhängig von ihren 2- und 5-Substituenten.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert.

Beispiele

Beispiel 1

2-Isooctyl-oxazol

a) N-(2,2-Dimethoxyethyl)-isononansäureamid

Die Mischung aus 38,2 g (99%ig, 0,36 Mol) Aminoacetaldehyddimethylacetal, 1 g (0,003 Mol) Titanterabutylat, 47,5 g (0,3 Mol) Isononansäure und 50 ml Xylen wurde bis zum Ende der Wasserabscheidung am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und zweimaliger Destillation wurden 56 g (86% d.Th.) einer farblosen Flüssigkeit vom Siedepunkt 140°C/0,02 hPa erhalten.

b) 2-Isooctyl-oxazol

Zu 385 g 85%iger Polyphosphorsäure wurden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 25,7 g (ca. 0,1 Mol) N-(3,3-Dimethoxyethyl)-isononansäureamid getropft und die Mischung 4 h auf 150°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in 500 ml Eis/Wasser eingetragen und mit Natronlauge neutralisiert. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit tert.-Butylmethylether ausgeschüttelt, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und das braune Rohprodukt (18,0 g, 96% d. Th.) destilliert. Es wurden 14,0 g (77% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit vom Siedepunkt 94°C/21 hPa und Brechungsindex $n_{20} = 1,4492$ erhalten.

Die Verbindung besitzt einen angenehmen Geruch (Holznote).

Beispiel 2

2-Undecyl-oxazol

a) N-(2,2-Dimethoxyethyl)-dodecansäureamid

N-(2,2-Dimethoxyethyl)-dodecansäureamid wurde analog Beispiel 1a) durch Reaktion von Dodecansäuremethylester mit Aminoacetaldehyddimethylacetal bei 160 bis 170°C in Gegenwart von Titanterabutylat erhalten.

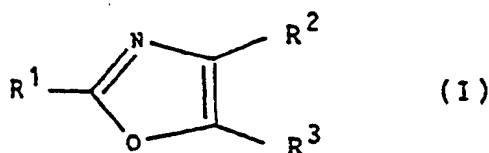
Siedepunkt: 154°C/0,1 hPa, Schmelzpunkt: 40°C, Ausbeute: 81%.

b) 2-Undecyl-oxazol

- 5 N-(2,2-Dimethoxyethyl)-dodecansäureamid wurde analog Beispiel 1b) mit Polyphosphorsäure cyclisiert. 2-Undecyl-oxazol wurde als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 95°C/0,1 hPa erhalten. Die Ausbeute betrug 80% d. Th.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 2-Oxazolen der allgemeinen Formel (I)



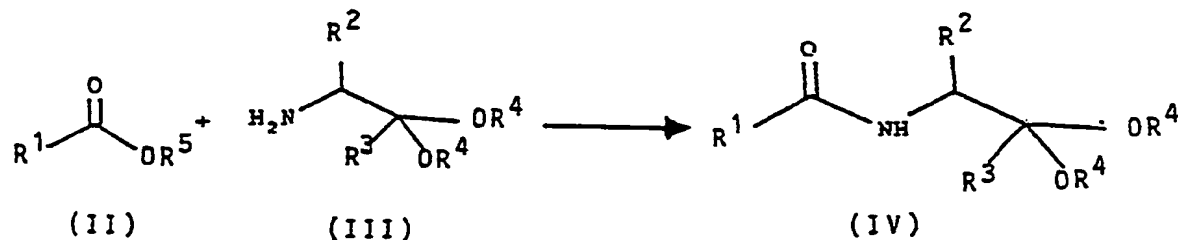
worin

R¹ ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer, gesättigter, einfach oder mehrfach ungesättigter Alkylrest mit 1 bis 21 C-Atomen oder ein Arylrest ist und

R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen sind,

dadurch gekennzeichnet, daß in einer zweistufigen Reaktion

A) ein Carbonsäurederivat der Formel (II) mit einem Aminoacetal der Formel (III) zu einem Amidoacetal der Formel (IV) kondensiert wird,



worin

R⁴ ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen ist,

R⁵ Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen ist und

R¹, R² und R³ die im Vorstehenden genannte Bedeutung haben;

und anschließend

B) das Amidoacetal der Formel (IV) in Polyphosphorsäure zu dem Oxazol der Formel (I) cyclisiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (A) R⁵ ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen ist, die Reste R¹ bis R⁴ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen und die Reaktion bei einer Temperatur von 100 bis 200°C ohne Lösungsmittel durchgeführt wird.

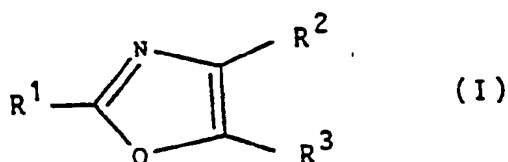
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (A) R⁵ Wasserstoff ist, die Reste R¹ bis R⁴ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen und die Reaktion mit einem Schlepptmittel, insbesondere Toluol, Xylen oder Mesitylen, durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Kondensation in Stufe (A) ein Katalysator, insbesondere Tetraalkyltitanat, verwendet wird und das Verhältnis von Carbonsäurederivat (II) zu Aminoacetal (III) 0,8 bis 1,2, insbesondere 1,0, beträgt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Cyclisierung in Stufe (B) verwendete Polyphosphorsäure einen P₂O₅-Gehalt von 60 bis 90 Gew. -% besitzt, die Cyclisierung bei einer Temperatur von 100 bis 200°C, insbesondere von 130 bis 170°C, durchgeführt wird und das Gewichtsverhältnis von Polyphosphorsäure zu Amidoacetal (IV) 3 : 1 bis 20 : 1, insbesondere 5 : 1 bis 15 : 1, beträgt.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ ein geradkettiger oder verzweigter, gesättigter, einfache oder mehrfach ungesättigter Alkylrest mit 7 bis 17 C-Atomen oder ein Phenylrest ist, und R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl sind.

7. 2-substituierte Oxazole der allgemeinen Formel (I)



5

worin

R¹ ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer, gesättigter, einfach oder mehrfach ungesättigter Alkylrest mit 7 bis 21 C-Atomen ist und

R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen sind;

unter der Voraussetzung, daß wenn R¹ ein geradkettiger gesättigter Alkylrest mit 11 C-Atomen ist, R² oder R³ nicht gleichzeitig Wasserstoff sind.

8. 2-substituierte Oxazole nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (I) R¹ ein geradkettiger oder verzweigter gesättigter Alkylrest mit 7 bis 17 C-Atomen ist und R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl sind.

9. Verwendung von 2-substituierten Oxazole nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 zur Kupferextraktion (LIX).

10. Verwendung der 2-substituierten Oxazole nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 als Riech- oder Aromastoffe.

11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R¹ der Formel (I) ein verzweigter, gesättigter Alkylrest mit 7 bis 17 C-Atomen ist.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -